

## سنتز کوئنیت (Koenenite) برای دستیابی به شرایط تشکیل آن

### دکتر سهیلا اصلانی

استادیار گروه مهندسی معدن - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

#### چکیده

کوئنیت با فرمول شیمیائی  $\approx 4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$  و یا  $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}[\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Cl}_{12}]^{4-}$  متعلق به گروه کانیهای نمکی و خاکهای رسی غیر سیلیکاتی می باشد و در سیستم تریگونال متبلور می شود. در کانسارهای نمکی همراه رسهای نمکدار، انیدریت، هالیت و نمکهای پتاسیم یافت می گردد.

بنیان ساختار شبکه این نمک از تکرار متناوب دو لایه شبه بروسیتی تشکیل می شود. یکی از لایه ها هیدروکسید آلومینیم - منیزیم  $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$  و دیگری لایه کلروری  $[\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$ . این دو لایه در جهت [0001] بطور متناوب تکرار می شوند. اتصال این دو لایه یک پیوند هیدروژنی می باشد. (O-H...Cl).

سنتز این کانی در سیستمهای زیر انجام گرفت:

الف)  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}$  ب)  $\text{UI-NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$

(که در اینجا  $[\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{4-} \cdot \text{UI} \approx [\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$  محصول دگرسانی کوئنیت می باشد).

شرایط سنتز هیدروترمال با فشار بین ۳ تا ۱۰۰۰ بار و حرارت بین ۹۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد بود.

#### خلاصه

را مشخص نمود. در سال ۱۹۵۱ کوون<sup>۴</sup> تحقیقات را دوباره از سر گرفت و نتایج جدیدی در رابطه با ژنز این کانی بدست آورد. او مشخص نمود که کانی کوئنیت همراه خیلی از کانی های املاح تبخیری و رسهای نمکدار یافت می گردد و همچنین در مجاورت با محلول اشباع شده کلرور منیزیم ( $\text{MgCl}_2$ ) پایدار باقی می ماند و بخش کلروری آن در آب حل شده و بخش هیدروکسیدی آن باقی می ماند. که این بخش

کانی کوئنیت<sup>۱</sup> با فرمول شیمیائی  $\approx [\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+} \cdot [\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Cl}_{12}]^{4-}$  و یا  $4\text{NaCl} \cdot 4(\text{Mg}, \text{Ca})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$  اولین بار نزدیک به یک قرن پیش بوسیله آ. کوون<sup>۲</sup> در زولینگن ناحیه مرکزی آلمان کشف شد و اولین بار در سال ۱۹۰۲ رینه<sup>۳</sup> تحقیقات در مورد این کانی را شروع کرد و تا حدودی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی این کانی

می‌باشد. سختی کوئنیت بین ۱ تا ۲ و جلای آن شیشه‌ای است. سطح جدایش بسیار خوبی در جهت {0001} دارد و وزن مخصوص آن  $0,1 + 2,15$  می‌باشد.

بنیان ساختار شبکه کوئنیت از تکرار متناوب دو لایه شبه بروسیتی یکی لایه‌ای از هیدروکسید آلومینیوم - منیزیم  $[Mg_7 Al_4 (OH)_{22}]^{4+}$  و دیگری یک لایه کلروری  $[Na_4 (Ca, Mg)_2 Cl_{12}]^{4-}$  در جهت [0001] تشکیل می‌گردد. هر دو بخش شبکه در جهت محور c با زاویه  $0,1 + 28,03^\circ$  نسبت به یکدیگر قرار گرفته‌اند. عامل اتصال بین این دو لایه به خاطر دارا بودن بارهای الکتریکی مخالف تقریباً یک پیوند هیدروژنی می‌باشد. (O-H...Cl) فضاهای خالی اکتاندری موجود در شبکه بوسیله کاتیونهای  $(Mg^{2+}, Al^{3+})$  در لایه هیدروکسیدی و کاتیونهای  $(Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})$  در لایه کلروری اشغال می‌شوند. بار الکتریکی منفی که لایه کلروری به خاطر یون  $Na^+$  داراست، بوسیله بار الکتریکی مثبت لایه هیدروکسیدی خنثی می‌گردد. مجموعه ضخامت یک لایه کلروری و یک لایه هیدروکسیدی  $c = 10,88 \text{ \AA}$  می‌باشد. اندازه فاصله بین  $Cl-Cl = 2,98 \text{ \AA}$  - فلز و فاصله بین دو لایه  $OH = 2,03 \text{ \AA}$  - فلز و فاصله بین دو لایه  $Cl-Cl = 3,02 \text{ \AA}$  و فاصله بین دو لایه  $OH-OH = 1,99 \text{ \AA}$  و فاصله بین دو لایه  $Cl-OH = 2,94 \text{ \AA}$  می‌باشد (آلمان ۱۹۶۸) ۳.

بخش کلروری دارای شبکه اولیه رمبوئدری با لایه‌بندی ABC-ABC و ثابتهای شبکه‌ای آن  $a_{Cl} = 4,072 (2) \text{ \AA}$  و  $c_{Cl} = 3 \times 10,88 (5) \text{ \AA}$  و بخش هیدروکسیدی دارای شبکه اولیه تریگونال با ثابتهای شبکه‌ای  $a_{OH} = 3,052 (2) \text{ \AA}$  و  $c_{OH} = 10,88 (5) \text{ \AA}$  می‌باشد (شکل ۱). در چند سال اخیر

دارای یک شبکه شبه به هیدروتالکیت با فرمول شیمیایی  $[Mg_8 Al_4 (OH)_{16}]^{4+} [CO_3 \cdot 8H_2O]^{4-}$  به نام UI و با فرمول شیمیایی  $[Mg_7 Al_4 (OH)_{22}]^{4+} \cdot [Cl_4 \cdot 4H_2O]^{4-}$  می‌باشد و در گذشته به غلط کوئنیت نامیده می‌شده است. کانی کوئنیت معمولاً بصورت توده‌ای رشد می‌کند و گاه تک بلورهای آن بر روی کلوخه‌های رسهای نمکدار یافت می‌شود. احتمالاً بخش هیدروکسید آلومینیوم خود را از رسهای نمکدار اطراف توده‌های نمکی تغذیه می‌نموده که همراه با کلرورهای منیزیم و سدیم و کلسیم در داخل منافذ و شکافهای سنگها در عمق بسیار کم (در شرایط مناسب فشار و حرارت) تبدیل به کوئنیت گشته است. کوئنیت بصورت ثانوی بین لایه‌های املاح تبخیری همراه کانیهای دیگر مثل هالیت، انیدریت، کارنالیت و سیلویت نیز بوجود می‌آید. رسهای نمکدار که در مناطق بالا یادشده است دارای کانی‌هایی چون کوئنیت ۲۸٪ - کوآرتز ۳۰٪ - مسکویت ۱۷٪ - تورمالین ۱۴٪ - تاکی هیدریت ۹٪ و پیریت ۲٪ می‌باشد. کوئنیت در کانسارهای تبخیری آلمان مرکزی سش اشتاین ۱ 3,2 شناخته شده است و در ایران احتمالاً در مناطقی از کویر لوت نیز یافت می‌شود. (پریشف ۱۹۸۵) ۲

### مشخصات کانی شناسی

این کانی در سیستم تریگونال (رمبوئدری) متبلور می‌شود و بلورهایش بصورت پهن و صفحه‌ای در جهت {0001} رشد می‌کنند. رنگ آن معمولاً بیرنگ و بعضی اوقات زرد مایل به قهوه‌ای می‌باشد. این تغییر رنگ به سبب وجود مقدار کمی آهن سه ظرفیتی است که در اثر اکسیدشدن آهن دو ظرفیتی موجود در داخل شبکه ساختمانی کوئنیت

نمونه‌های مختلفی از کوئنتیت انجام داد توانست فرمول شیمیایی این کانی را چنین مشخص نماید:

الف) کوئنتیت بدون یون کلسیم از معدن یوستوس<sup>۲</sup>I واقع در زولینگن (8,3H<sub>2</sub>O بخاطر جذب رطوبت هوای باشد).

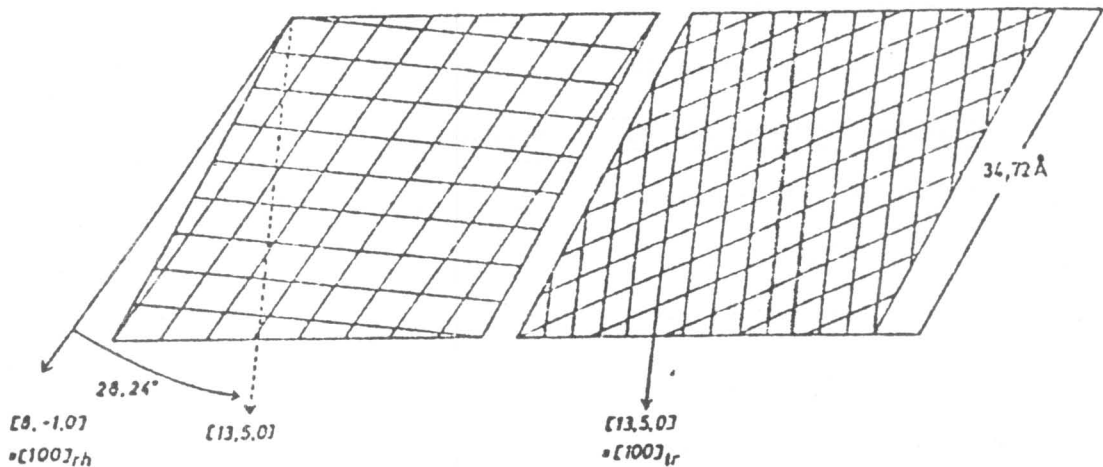


کانیهای دیگری نیز با یک چنین ساختار شبکه‌ای که از دو لایه کانیهایی دیگری نیز با یک چنین ساختار شبکه‌ای که از دو لایه متفاوت تشکیل شده‌اند، مثل والریت<sup>۱</sup> که با فرمول شیمیایی

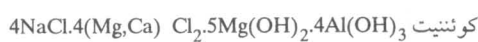
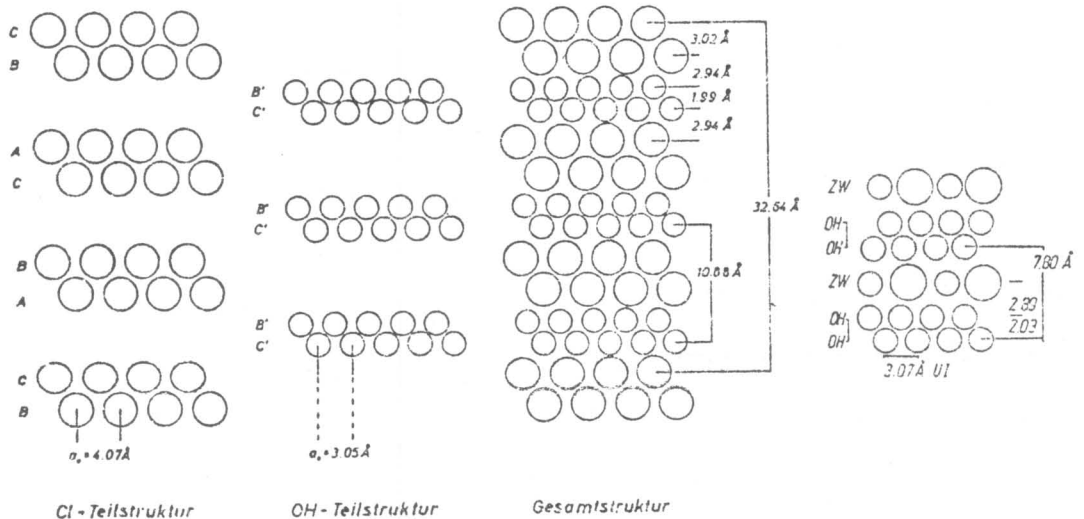
زیر شناخته شده است: ایوانس<sup>۲</sup> و آلمان



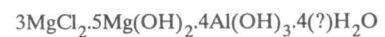
با آزمایشات متعددی که کوون در سال ۱۹۶۱ بر روی



شکل ۱: نزدیکترین مدل احتمالی که طرز قرار گرفتن شبکه‌های رمبوندی دو لایه کلروری و هیدروکسیدی کوئنتیت را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد (آلمان ۱۹۶۸).



محصول دگرسانی کوئنتیت  
(Chlor-Manasseit)



شکل ۲: لایه‌بندی کلی شبکه کوئنتیت و محصول دگرسانی آن UI را نشان می‌دهد.

بدست آورده‌اند. با کم شدن مقدار آلومینیم در شبکه  $a_0$ ،  $c_0$  افزایش می‌یابند. افزایش  $a_0$  به دلیل کوچکی یون  $Al^{3+}$  (0,535Å) در مقابل بزرگی یون  $Mg^{2+}$  (0,720Å) می‌باشد. حداکثر مقدار جایگزینی  $Al^{3+}$  به جای  $Mg^{2+}$  تا 33% می‌باشد.

لایه‌بندی شبکه UI از تیپ AB-AB است و نزدیکی ساختار این شبکه به شبکه هیدروتالکیت که بصورت ABC-ABC است، به خوبی دیده می‌شود. (شکل ۲)

#### آزمایشات اولیه در ارتباط با سنتز کوئینیت

آزمایشات اولیه مربوط به تولید مصنوعی کوئینیت را اولین بار بردزینسکی<sup>۵</sup> در سال ۱۹۵۲ از محلول اشباع شده از  $AlCl_3-MgCl_2-CaCl_2$  در یک سیستم بدون کلرورسیدیم و غنی از کلرور آلومینیم در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فشار آتمسفر انجام داد که حاصل این آزمایشات فاز UI بود. در تکمیل آزمایشات فوق لوزه<sup>۶</sup> در سال ۱۹۶۳ سنتز این کانی را در شرایط هیدروترومال در سیستم  $(MgCl_2-Al_2O_3-MgO-H_2O)$  در دمای مابین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بخار آب یک کیلو بار ادامه داد. حاصل این آزمایشات نیز به UI ختم شدند. (و کانی‌های دیگر چون بیشوفیت  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  و بروسیت  $Mg(OH)_2$  و اسپینل  $MgAl_2O_4$ ).

در ادامه آزمایشات فوق در سال ۱۹۸۳ توانستم این ملح را در شرایط هیدروترومال و در سیستم‌های زیر و دمای مابین ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بخار آب ۱ کیلو بار بدست آورم. سیستم‌های:



(ب) کوئینیت بایون کلسیم از معدن برگمن‌زگن<sup>۱</sup> نزدیک هانورر  $3,33NaCl \cdot 4,33 \frac{8}{13}Mg \cdot \frac{5}{13}CaCl_2 \cdot 4Al(OH)_3(Mg(OH)_2)$  آزمایشات شیمیایی قبل از این تاریخ ۴ ملکول NaCl متعلق به کوئینیت محاسبه نمی‌گردید و نخستین بار سال ۱۹۵۷ آزمایشاتی که توسط دستگاه اشعه ایکس بوسیله هارد<sup>۲</sup> انجام شد، نشان داد که کلرورسیدیم موجود تعلق به بخش کلروری شبکه کوئینیت دارد. در عین حال مشخص گردید وجود کلسیم در شبکه بستگی بوجود کانیهای کلسیم‌دار در اطراف کوئینیت دارد.

#### دگرسانی کوئینیت به UI یا کلرور - ماناسیت (Chlor-Manasseit)

تبدیل مینرال کوئینیت به فاز UI توسط ۲ عامل انجام می‌گیرد که عبارتند از:

اول: عوامل مکانیکی

دوم - مجاورت مستقیم با آب یا رطوبت هوا

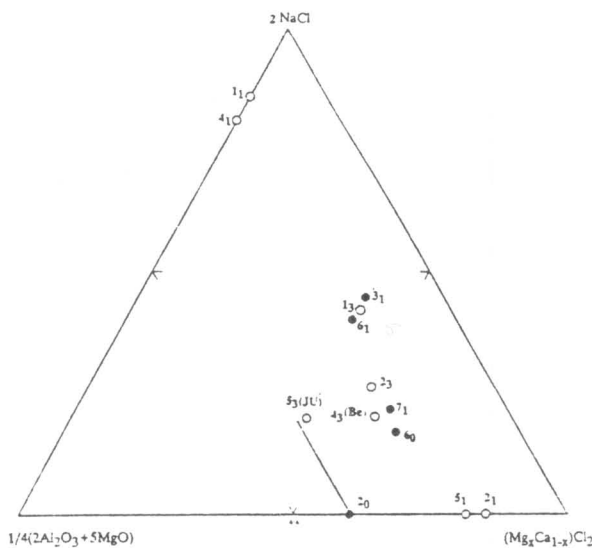
نتیجه انحلال کوئینیت در مجاورت با رطوبت هوا و آب جدا شدن کلرورهای سدیم و کلسیم و منیزیم از آن می‌باشد به عبارت دیگر انحلال بخش کلروری که بدین ترتیب بخش هیدروکسید آلومینیم - منیزیم باقیمانده، با بار الکتریکی مثبت  $[Mg_7Al_4(OH)_{22}]^{4+}$  در محلولی از یونهای کمپلکس کلر با بار الکتریکی منفی  $[4Cl \cdot 4H_2O]^{-4}$  باقی می‌ماند و ملکولهای آب فضاهای خالی ما بین لایه‌ها را پر می‌نمایند.

این کانی دارای یک شبکه هگزاگونال با ثابتهای شبکه‌ای  $a_0 = 3,072(2) \text{Å}$  و  $c_0 = 2 \times 7,75(15) \text{Å} = 15,5(10) \text{Å}$  می‌باشد از آنجا که بخش هیدروکسیدی کوئینیت و UI با هم برابرند ثابت شبکه  $a_0$  در هر دو یکسان است، با جایگزین شدن مقادیر متفاوتی از  $Al^{3+}$  در شبکه، ثابت شبکه  $a_0$  نیز تغییر می‌نماید. بریندلی<sup>۳</sup> و کیکاوا<sup>۴</sup> در سال ۱۹۷۹ به کمک یک رابطه ساده  $X = \frac{Al}{Al+Mg}$  تغییرات Al را بین  $0,25 > X > 0,33$

۲- آزمایشاتی که برای سنتز کوئنتیت انجام گرفته بود برای شناسائی شرایط تشکیل و ثبات این کانی در رابطه با تغییرات شیمیایی بخش کلروری کافی نبوده و ادامه این آزمایشات را می‌طلبید.

۳- آزمایشات تجزیه شیمیایی کوون سال ۱۹۶۱ مقدار کمی  $Fe^{3+}$  را نشان می‌دهد و بر همین مبنا بایستی سعی می‌شد تا کوئنتیت آهن دار ( $Fe^{3+}$ ) بدست بیاید.

۴- شرایط تشکیل کوئنتیت در کانسارهای املاح تبخیری حداکثر ۲۰۰ درجه سانتیگراد و ۳۰۰ بار فشار بخار آب می‌باشد، از این رو بایستی آزمایشات هیدرترمال که به این شرایط نزدیکتر می‌باشند انجام می‌گرفت. تا بدین ترتیب بتوان نتایج مناسبی برای شرایط تشکیل شیمی فیزیکی این کانی بدست آورد.



- مخلوطهایی که از آنها کوئنتیت بدست نیامد
- مخلوطهایی که از آنها کوئنتیت بدست آمد
- مسیر ایده آل ترکیب شیمیایی کوئنتیت

شکل ۳: دیاگرام مثلثی که نشان دهنده مخلوطهای تهیه شده در سیستم (الف) می‌باشد.

$NaCl-CaCl_2-MgCl_2-MgO-Al_2O_3-(H_2O)$  در اینجا  $(H_2O)$  فقط بصورت ملکولهای آب همراه با ترکیبات شیمیایی می‌باشد. و نسبت  $MgO: \frac{1}{2}Al_2O_3 = 5:4$

و همچنین توانستم تغییرات ترکیب شیمیایی را برای لایه کلروری از  $[Na_4(Ca,Mg)_2Cl_{12}]^{4-}$  تا  $[(Ca,Mg)_4Cl_{12}]^{4-}$  بدست آورم که به عبارت دیگر ثابت گردید لایه کلروری می‌تواند بدون سدیم نیز تشکیل گردد. در فرمول ساختاری بخش کلروری  $[Na_4Ca_2Cl_{12}]^{4-}$  می‌تواند بجای هر دو Na یک Ca جایگزین گردد  $[Ca_4Cl_{12}]^{4-}$  و در این صورت  $\frac{1}{3}$  فضاهای خالی اکتاندری خالی باقی می‌ماند. به دلیل کوچک بودن یون منیزیم وجود MgO در محیط بدان معنایست که یونهای منیزیم در این فضاهای خالی باقیمانده، قرار گیرند بلکه فقط به جای Na و یا Ca جایگزین می‌گردند. هم چنین ثابت نمودم که با افزودن دما مقدار جایگزینی کلرور سدیم در داخل شبکه کلروری کوئنتیت افزایش می‌یابد و بخش هیدروکسیدی آن غنی تر از  $Al^{3+}$  می‌گردد و دیگر اینکه کوئنتیت در محلول اشباع شده از کلرور کلسیم نیز پایدار باقی می‌ماند.

تابتهای شبکه‌ای کوئنتیت‌های بدست آمده این چنین می‌باشند:

(الف)

$$a_{OH} = 3,065(8) \text{ \AA} \quad a_{Cl} = 4,071(2) \text{ \AA} \quad c' = 10,87(5) \text{ \AA}$$

(ب)

$$a_{OH} = 3,052(2) \text{ \AA} \quad a_{Cl} = 4,072(2) \text{ \AA} \quad c' = 10,865(25) \text{ \AA}$$

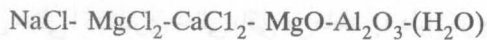
با توجه به مطالب ذکر شده می‌بایست تحقیقات در

زمینه‌های زیر انجام می‌گرفت:

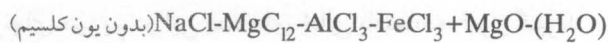
- ۱- هم چنانکه سنتز کوئنتیت بدون یون سدیم امکان پذیر بوده بایستی برای سنتز کوئنتیت بدون یون کلسیم نیز سعی می‌شد. زیرا که در آزمایشات تجزیه شیمیایی کوون سال ۱۹۶۱ که بر روی نمونه معدن یوستوس I در زولینگن انجام گرفت، این کانی فاقد کلسیم می‌باشد.

**روند تهیه نمونه برای آزمایشات هیدروترمال**

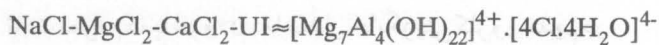
ابتدا از اختلاط مواد شیمیایی گوناگون با نسبتهای مناسب نمونه‌هایی تهیه گردید و مخلوطهایی که برای آزمایشات هیدروترمال سنتز کوئینیت در سه سیستم زیر بانسبتهای ملکولی که بر مبنای فرمول شیمیائی کوئینیت مشخص شده، تهیه گردیده است:



(الف)



(ب)



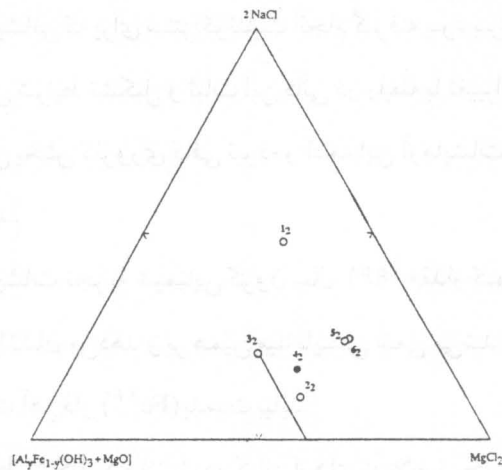
(ت)

این مخلوطهای تهیه شده بر روی دیاگرامهای مثلثها (شکلهای ۳ تا ۶) مشخص شده‌اند.

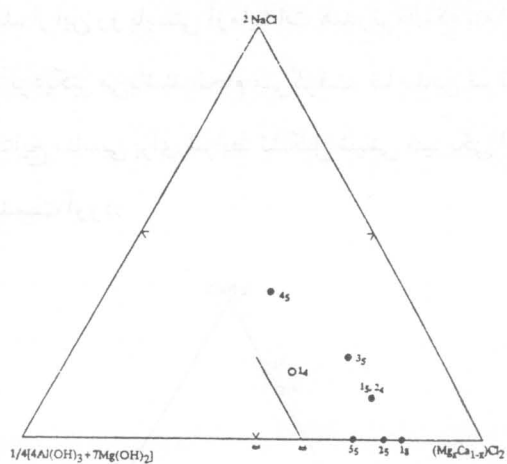
قبل از تهیه مخلوط مادر مخلوطی از مواد شیمیایی  $\text{MgO} : \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{AlO}_{1.5})$  با نسبتهای ملکولی ۴:۵ بیانگر نسبت واقعی بخش هیدروکسیدی کوئینیت می‌باشد، آماده گردید.

مخلوط ۴<sub>۳</sub> بر مبنای آنالیز شیمیایی کوئینیت طبیعی که کون ۱۹۶۱ از معدن برگمن زگن بدست آورده است می‌باشد، یعنی:  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Cl}_2$  با نسبتهای ملکولی 33,55:26,57:39,89 و مخلوط 5<sub>۳</sub> نیز بر مبنای کوئینیت طبیعی معدن یوستوس I واقع در زولینگن با ترکیبات شیمیایی  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Na}_2, \text{Mg})\text{Cl}_2$  با نسبتهای ملکولی 32,27:26,16:41,57 تهیه گردیده است. مخلوطهای 6<sub>۲۰</sub>, 2<sub>۰</sub> بر مبنای کوئینیت سنتز شده در سال ۱۹۸۳ تهیه شده است.

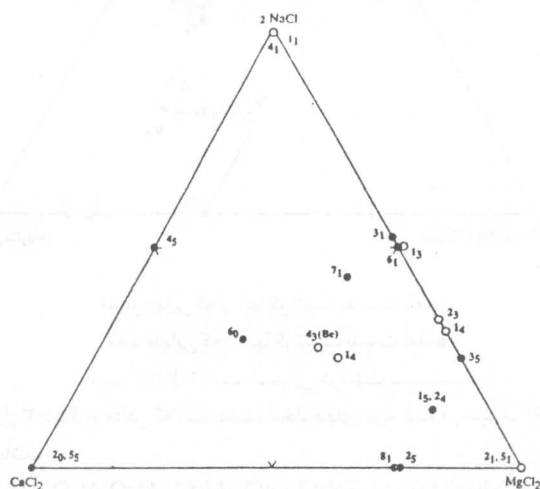
(اصلانی - صمیم)<sup>۱</sup>



شکل ۴: دیاگرام مثلثی که نشان‌دهنده مخلوطهای تهیه شده در سیستم (ب) می‌باشد.  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{MgO} - (\text{H}_2\text{O})$



شکل ۵: دیاگرام مثلثی که نشان‌دهنده مخلوطهای تهیه شده در سیستم (ت) می‌باشد.  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{UI} \approx \text{Al}(\text{OH})_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 \approx 4:7$  می‌باشد.



شکل ۶: دیاگرام مثلثی که نشان‌دهنده تغییرات ترکیبات کلروری در سنتز کوئینیت می‌باشد.

مواد شیمیائی مصرف شده در تهیه مخلوطها بصورت خالص از شرکتهای زیر تهیه گردید:

Merck, Riedel-de Häen, Alcamag

UI مورد نیاز برای تهیه مخلوطهای شیمیایی نیز این چنین از طریق سنتز بدست آمد:

مخلوطی از ترکیبات  $MgO-AlCl_3-MgCl_2-H_2O$  با نسبتهای ملکولی 6:2:154:277 تهیه گردید و محلول بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای جوش قرار گرفت و سپس به مدت ۴۸ ساعت در درجه حرارت ۲۵ درجه سانتیگراد به حالت ساکن قرار گرفت. برای جلوگیری از نفوذ  $CO_2$  هوا به عبارت دیگر بوجود آمدن فاز هیدرو تالکیت به جای UI به کمک چند قطره اسید کلریدریک  $PH_{0,1n}$  محلول به ۳ تا ۵ رسید. یون کلر اضافی موجود در محلول باعث می شود که  $CO_2$  در موقعیت تشکیل پیوند قرار نگیرد. اضافی یون کلر نیز بعد از صاف کردن و چند بار شستشوی رسوبات باقیمانده دفع می گردد. رسوبات بدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت لازم جهت خشک شدن قرار گرفته است. سپس پودر سفید رنگ بدست آمده بوسیله دستگاه اشعه ایکس تحت بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده به UI طبیعی نزدیک است و مقدار  $Al^{3+}$  موجود را بین ۳۱٪ تا ۳۳٪ نشان می دهد.

صحت خلوص تمامی مواد شیمیایی که در آزمایشات بکار گرفته شدند قبل و بعد از بدست آوردن مخلوطها به کمک دستگاه اشعه ایکس کنترل می شدند.

#### روند انجام آزمایشات هیدروترمال

آزمایشات در دمای بین ۹۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۸۰ تا ۱۰۰۰ بار (فشار بخار آب) و زمان ۳ تا ۹۰ روز انجام گرفت.

بیشتر از ۱۵۰ آزمایش هیدروترمال با این مخلوطهای تهیه شده انجام گرفته است بدین ترتیب که از هر نمونه مقدار ۵۰ تا ۸۰ میلی گرم بصورت پودر در لوله های باریک از جنس طلا به قطر ۳/۵ تا ۵ میلی متر و به طول ۳ تا ۴ سانتی متر پر شده و دو سر آن جوش داده شده است. سپس لوله ها در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت، جهت اطمینان از بسته بودن لوله ها قرار گرفته است. و بعد لوله های حاوی نمونه را در بمبهای فشار از جنس فولاد مخصوص Vakumelt ATS351 به قطر داخلی ۶ تا ۷ میلی متر قرار داده و آن را در گرم خانه که قبلاً به دمای مورد نیاز رسیده بود، قرار داده شده است.

در کلیه آزمایشات هیدروترمال آب بکار گرفته شده همان آب ملکولی ترکیبات شیمیایی مواد اولیه می باشد. بعد از اتمام آزمایش دو مرتبه نمونه ها جهت اطمینان صحت آزمایش وزن شده و سپس نمونه داخل لوله ها بوسیله دستگاه اشعه ایکس آزمایش شدند.

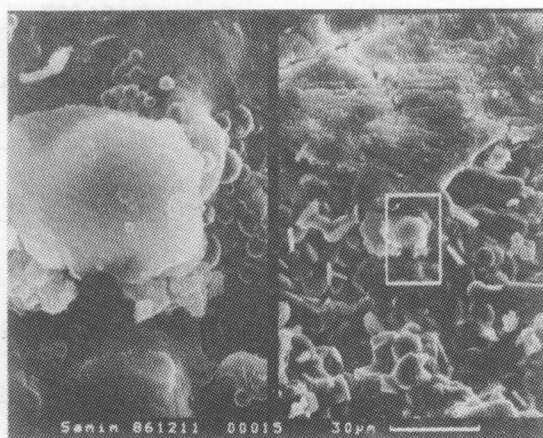
از آنجایی که کوئینیت به سرعت در مجاورت با رطوبت هوا دگرسان می شود، جهت جلوگیری از این عمل نمونه های تهیه شده را بر روی یک پلاک، (شکل ۷) از جنس فلز آلومینیوم و دارای یک کلاهک با دو بریدگی به شکل شیار پهن که بروی آن بوسیله تلق مایلر<sup>۱</sup> پوشیده شده بود، قرار می گرفتند و بدین ترتیب از مجاورت نمونه با هوا برای مدت لازم آزمایشات اشعه ایکس جلوگیری می شد. جنس این پلاک از فلز آلومینیوم می بود که رفلکس های آن اختلالی در تشخیص رفلکس های اصلی فاز کوئینیت نمی نمود.

رفلکس های اصلی فاز آلومینیم:

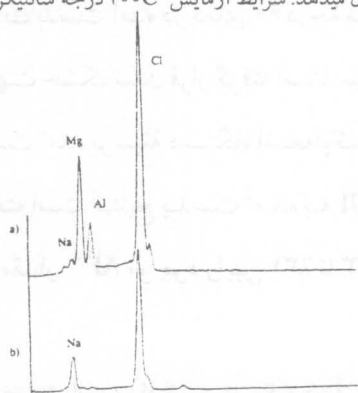
$$d=2,34 - 2,03 - 1,43\text{\AA}$$

$$2\theta = 38,5^\circ - 44,7^\circ - 65,10^\circ$$

تغییرات  $a_{OH}$  نشان دهنده تغییرات مقدار  $Al^{3+}$  در لایه هیدروکسیدی است. در اینجا مقدار  $Al^{3+}$  بیشتر از ۳۳٪ می باشد زیرا که پاوش<sup>۳</sup> در سال ۱۹۸۶ برای حداکثر مقدار  $Al^{3+}$  در لایه هیدروکسیدی تقریباً ۳۳٪ را با  $a_{OH}=3,05\text{\AA}$  محاسبه نموده است. افزایش  $a_{Cl}$  و تنزل مقدار  $c'$  بستگی به درجه جانشینی  $Mg^{2+}$  به جای یون  $Ca^{2+}$  دارد.



شکل ۸: عکس REM (میکروسکوپ الکترونی) از نمونه کوننیت بدون یون کلسیم سنتز شده از مخلوط 3<sub>5</sub> می باشد که رشد کامل کریستالهای صفحه ای ریز کوننیت را نشان میدهد. شرایط آزمایش ۴۰۰°C درجه سانتیگراد و فشار ۱۰۰۰ بار بوده است.



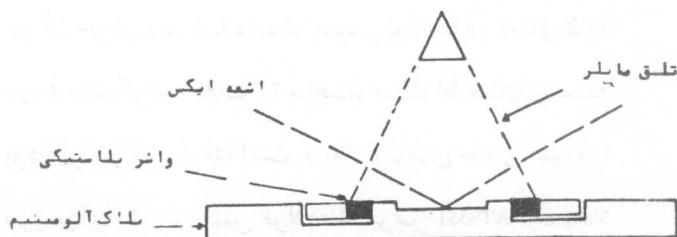
شکل ۹: با مقایسه دیگرامهای EDX کوننیت سنتز شده بدون یون کلسیم و NaCl می توان مقدار جایگزینی NaCl را در شبکه کوننیت مشخص نمود.

**نتایج بقیه آزمایشات سنتز هیدروترمال کوننیت**

مخلوطهایی که از آنها کوننیت بدست آمد بر روی دیگرامهای مثلی<sup>۳</sup> تا ۶ دایره پر شده مشخص شده اند. از هیچیک از مخلوطهایی که با  $FeCl_3$  تهیه گشته اند کوننیت

جهت شناسایی فازهای مختلفی که در این آزمایشهای بدست آمده، از دستگاههای زیر استفاده شد:

۱- دیفراکتو تر فیلیپس نوع نورلکو<sup>۱</sup> با منوکلروماتور گرافیت و اشعه  $CuK\alpha$  با طول موج  $\lambda=1,5818\text{\AA}$



شکل ۷: پلاک تهیه شده از جنس آلومینیوم که می توان بوسیله آن نمونه را از تماس مستقیم با هوا حفظ نمود و آن را توسط اشعه ایکس مورد مطالعه قرار داد.

۲- دیفراکتومتر زیمنس D500 با منوکلروماتور گرافیت و اشعه  $CuK\alpha$  که  $K\alpha_2$  از آن حذف می شود و طول موج  $\lambda(K\alpha)=1,5405$

۳- میکروسکوپ الکترونی REM از "شرکت کمبریج انسترومنت"<sup>۲</sup>

**نتیجه آزمایشات هیدروترمال سنتز کوننیت بدون یون کلسیم**

این آزمایشات در مورد سه مخلوط 3<sub>1</sub>-6<sub>1</sub>-5<sub>3</sub> که بدون یون کلسیم تهیه گردیده بودند در دمای بین ۱۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بخار آب ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ بار با موفقیت انجام گرفت و نتایج آن نشان می دهد که سدیم در شبکه کوننیت به مقدار کمی جایگزین کلسیم می شود. (شکل ۹)

ثابتهای شبکه ای کوننیت اینگونه بدست می آیند که برای ثابت  $c$  از رفلکس های (001) که براحتی قابل تشخیص می باشند استفاده میشود و بدین ترتیب ضخامت دو لایه ( $c'$ ) را نیز می توان محاسبه نمود و ثابتهای  $a_{OH}$  و  $a_{Cl}$  با دو برابر نمودن رفلکس های  $(110)_{OH}$  و  $(110)_{Cl}$  بدست می آیند. (شکل ۱۰)



برای  $c'$  تغییراتی بین  $10,626(4)\text{\AA}$  تا  $11,020(10)\text{\AA}$  و برای  $a_{OH}$  تغییراتی را بین  $3,041(1)\text{\AA}$  تا  $3,069(1)\text{\AA}$  و برای  $a_{Cl}$  تغییراتی را بین  $4,050(2)\text{\AA}$  تا  $4,121(1)\text{\AA}$  نشان می‌دهد.

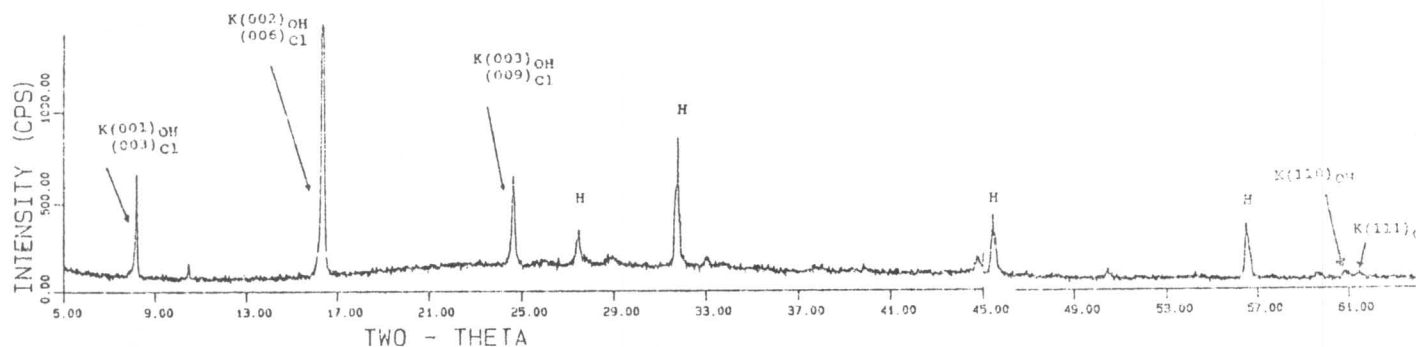
قابل ذکر می‌باشد که در تمام آزمایشات سنتر کوئنتیت با یون سدیم کانی هالیت نیز بعنوان فاز همراه بوجود می‌آید که از رفلکس هایش جهت تصحیح ثابتهای شبکه کوئنتیت می‌توان استفاده نمود.

در این آزمایشات کانی‌ها و ترکیبات دیگری نیز بدست آمده است مثل: UI، هالیت (NaCl) کرنوم ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) کلروها و هیدروکسیدهای مختلفی از آلومینیم ( $\text{Al}_1, \text{Al}_2, \text{Al}_3$ )، بی‌شوفیت ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، بروسیت  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، بهمیت ( $\gamma\text{-AlOOH}$ )، پریکلاز  $\text{MgO}$ ، کلروها و هیدروکسیدهای آهن دار  $\text{Fe}_1$ ،  $\text{Fe}_2$ ، کلروها و هیدروکسیدهای کلسیم دار ( $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$ ) و تاکی هیدریت ( $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) و سه فاز ناشناخته دیگر ( $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ ) البته تحقیقات در مورد این فازهای ناشناخته به علت محدودیت زمانی انجام نگرفته است.

بدست نیامده است. فقط فازهای آهن دار ( $\text{Fe}_1, \text{Fe}_2$ ) همراه با بی‌شوفیت ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) تشکیل شده است. البته احتمالاً تهیه کوئنتیت با  $\text{Fe}^{3+}$  از مخلوطهایی که دارای فاز اکسید آهن سه ظرفیتی هستند امکان پذیر می‌باشد.

آزمایش نشان داد که تبدیل دوباره مخلوط 8<sub>1</sub> مخلوطی که از کوئنتیت طبیعی دگرسان شده به UI و نسبتهای معینی از کلروهای کلسیم و منیزیم تهیه گشته بود، به کوئنتیت امکان پذیر بود که میتوان آن را دلیلی بر ثانوی بودن کوئنتیت یا به عبارت دیگر اینکه UI لزوماً محصول دگرسانی کوئنتیت نیست بلکه گاهی کوئنتیت می‌تواند از UI بوجود آمده باشد. آزمایشات سنتر در دمای ۹۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بخار آب ۸۰ تا ۱۰۰۰ بار انجام گرفت. البته زمان لازم برای تکمیل آزمایشاتی که در شرایط فشار و دمای پائین صورت می‌گرفت طولانی تر بود، چنانچه در آزمایش (۴۳) که به مدت ۱۲۰ روز به طول انجامید رفلکس های ضعیفی از کوئنتیت مشخص است. (شکل ۱۱)

ثابت‌های شبکه‌ای کوئنتیت‌های سنتز شده در این آزمایشات



شکل ۱۰: دیاگرام اشعه ایکس کوئنتیت سنتز شده بدون یون کلسیم (مخلوط 7<sub>1</sub>)، آزمایش 5.4 در شرایط ۴۰۰°C درجه سانتیگراد و ۱ کیلو بار فشار بخار آب می‌باشد. اینجا تیلور خوب بلورهای کوئنتیت از باز یک بودن بیکهام مشخص می‌باشد.

ادامه آزمایشات سنتز در شرایط آتمسفر و غیره

در ادامه آزمایشات سنتز کوئینیت سعی شد که این کانی همچنین در فشار آتمسفر از محلولهای اشباع شده کلروری و هیدروکسیدی در دماهای، بین ۶۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد بدست آید. نتایج نشان میدهند که امکان تبلور کانی کوئینیت در فشار آتمسفر وجود ندارد. البته در خیلی از آزمایشات کانی تاکی هیدریت ( $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) بدست می آید، که تشکیل آن بستگی به مقدار فراوانی  $\text{MgCl}_2$  در محیط دارد.

برای اینکه کوئینیت را در کمترین فشار بعد از فشار آتمسفر بتوان بدست آورد، از بمبهای تفلونی استفاده شد (با تولید فشار ۳ تا ۴ بار) از نمونه‌هایی که برای سنتز در فشار آتمسفر تهیه شده بود استفاده گردید که این نمونه‌ها در ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت‌های متفاوتی بین ۹۰ تا ۵۱۰ روز قرار گرفتند. فقط یکی از آزمایشات جواب مثبت داد که در آن ترکیبات شیمیائی مطابق:

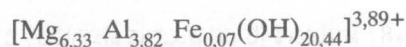
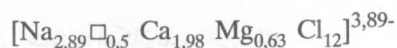


PH این محلول با اضافه نمودن NaOH تقریباً به ۱۰ رسانده شد. بعد از اتمام آزمایش مشخص گردید که آب این محلول شیمیائی در این مدت تبخیر گشته است و کوئینیت در کنار فازهای هالیت و UI تشکیل گشته است. (شکل ۱۲)

نتایج آنالیز شیمیائی دو نمونه کوئینیت طبیعی

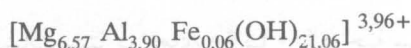
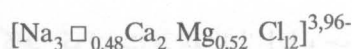
نتایج آنالیز شیمیائی از دو نمونه کوئینیت طبیعی (الف) کوئینیت معدن یوستوس I واقع در زولینگن و (ب) تجزیه شیمیائی کوئینیت کانسار نیدرزکن<sup>۱</sup> واقع در شمال هانور که کوئینیت آن برنگ زرد کم‌رنگ بود و همراه رسهای نمکدار و کانیهای دیگری چون کارنالیت و انیدریت و سیلویت یافت گشته، به قرار زیر می باشد در هر دو آنالیز

مقدار کمی Fe وجود دارد که دلیل رنگ زرد کوئینیت می باشد. از جواب آنالیز شیمیائی نمونه (الف) می توان فرمول شیمیائی کوئینیت یوستوس I را چنین نوشت:



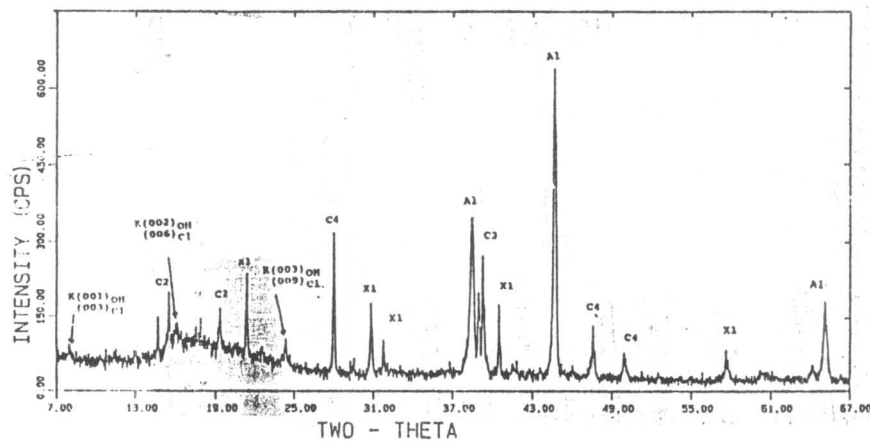
نسبت  $\text{OH}:\text{Cl} = 10,22:6 = 1,70$  و نسبت فلز سه ظرفیتی  $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$  در لایه هیدروکسیدی برابر ۳۸٪ می باشد.

از جواب آنالیز شیمیائی نمونه (ب) می توان فرمول شیمیائی این نمونه را چنین نوشت:

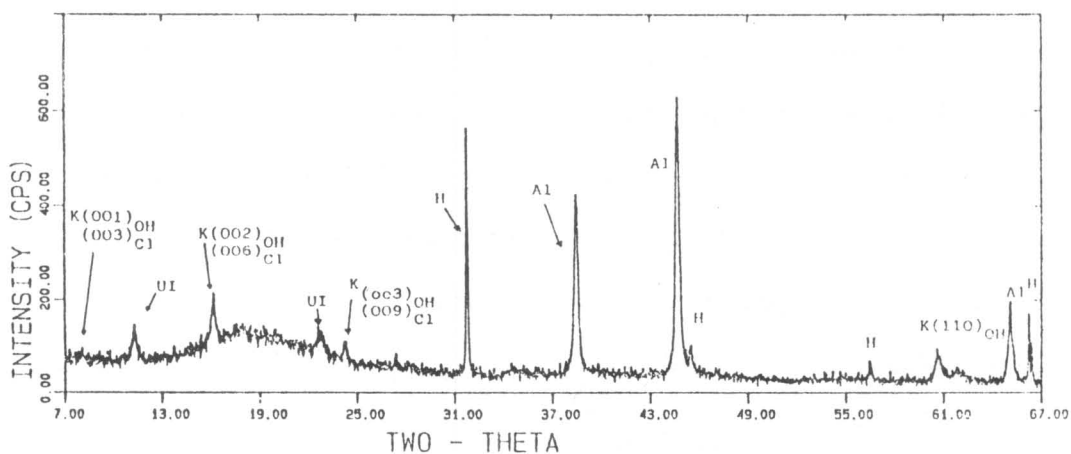


که اینجا نیز نسبت  $\text{OH}:\text{Cl} = 10,53:6 = 1,76$  و به عددی که بوسیله آلمان ۱۹۶۸ محاسبه شده است

$[(a_{\text{OH}})^2:(a_{\text{Cl}})^2 = (1,78)]$  نزدیکتر می باشد و در لایه هیدروکسیدی نسبت فلز سه ظرفیتی نیز ۳۸٪ می باشد.



شکل ۱۱: دیاگرام اشعه ایکس از مخلوط ۷ کبا شرایط سنتر ۱۳۰ درجه سانتیگراد و فشار ۸۰ بار و زمان ۱۲۰ روز می باشد. رفلکسهای اصلی (001) کوننیت مشخص می باشند.



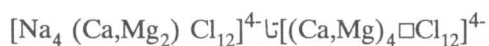
شکل ۱۲: دیاگرام اشعه ایکس رفلکسهای کوننیت سنتر شده بوسیله بمب تفلونی با شرایط ۱۵۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳ تا ۴ بار و زمان ۵۱۰ روز را نشان می دهد.

## نتایج

نتایج این تحقیقات نشان می دهد که شرایط تشکیل کوننیت تابع عوامل زیر است:

کوننیت در فشار آتمسفر تشکیل نمی شود و حداقل فشار بایستی ۳ تا ۴ بار فشار بخار آب باشد. دیگر اینکه وجود محلول (آب) در محیط مانع تشکیل این کانی می گردد. ولی نیاز به وجود محیطی غنی از کلرور کلسیم و منیزیم می باشد که سبب افزایش امکان تشکیل و پایداری کوننیت می گردد. در دمای کمتر از ۹۰ درجه سانتیگراد نیز امکان تشکیل کوننیت نیست. هر چه دما در محیط تشکیل بالاتر باشد و

فشار بخار آب نیز بالاتر از ۸۰ بار مقدار بیشتری از Na در فضاهای خالی اکتائدری جایگزین می گردد و هر چه بیشتر سدیم در شبکه جایگزین شود نیاز به جایگزینی بیشتر  $Al^{3+}$  در شبکه هیدروکسیدی می باشد و اگر مقدار  $Al^{3+}$  بالاتر از ۳۳٪ باشد دیگر بر روی ثابت شبکه  $a_{OH}$  تأثیر چندانی نخواهد داشت و بدین ترتیب فرمول بخش کلروری را می توان چنین نوشت:



2Na می تواند به جای  $\square + Ca$  قرار گیرد که باعث تغییراتی در

ثابت شبکه‌ها و وزن مخصوص کانی نمی‌گردد. سنتز کوئنیت بدون کلسیم نیز در دمای مابین ۱۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشارهای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ بار (فشار بخار آب) امکان‌پذیر می‌باشد و سنتز کوئنیت با ترکیبات شیمیایی دیگر نیز در دمای مابین ۱۳۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشارهای ۳ تا ۱۰۰۰ بار امکان‌پذیر است.

کوئنیت با یونهای منیزیم و سدیم تغییرات اندکی را در ثابتهای  $c'$  و  $a_{Cl}$  و  $a_{OH}$  نشان می‌دهد. که حدوداً  $4,12\text{Å}$  تا  $4,09\text{Å}$  و  $a_{Cl}$  را داشته‌اند. افزایش  $a_{Cl}$  و  $3,04\text{Å}$  تا  $a_{OH}$  را داشته‌اند. افزایش  $a_{Cl}$  و  $Mg^{2+}$  به مقدار یون  $Ca$  که به جای  $Ca$  قرار گرفته‌اند، دارند. تعداد جاهای خالی ( $\square + Mg = 2Na$ ) به خاطر قدرت دفع یون کلر بیشتر از جاهای پر شده می‌باشد. در لایه کلروری مقدار بیشتری  $Mg$  و مقدار کمتری  $Na$  جایگزین می‌گردند. در صورت نبودن  $Ca$  در محیط امکان جایگزینی بخش کلروری آن بوسیله یون منیزیم وجود دارد، منیزیم حتی به جای یون سدیم نیز قرار می‌گیرد.

ثابت شبکه‌ها و وزن مخصوص کانی نمی‌گردد. سنتز کوئنیت بدون کلسیم نیز در دمای مابین ۱۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشارهای ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ بار (فشار بخار آب) امکان‌پذیر می‌باشد و سنتز کوئنیت با ترکیبات شیمیایی دیگر نیز در دمای مابین ۱۳۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشارهای ۳ تا ۱۰۰۰ بار امکان‌پذیر است.

کوئنیت با یونهای منیزیم و سدیم تغییرات اندکی را در ثابتهای  $c'$  و  $a_{Cl}$  و  $a_{OH}$  نشان می‌دهد. که حدوداً  $4,12\text{Å}$  تا  $4,09\text{Å}$  و  $a_{Cl}$  را داشته‌اند. افزایش  $a_{Cl}$  و  $3,04\text{Å}$  تا  $a_{OH}$  را داشته‌اند. افزایش  $a_{Cl}$  و  $Mg^{2+}$  به مقدار یون  $Ca$  که به جای  $Ca$  قرار گرفته‌اند، دارند. تعداد جاهای خالی ( $\square + Mg = 2Na$ ) به خاطر قدرت دفع یون کلر بیشتر از جاهای پر شده می‌باشد. در لایه کلروری مقدار بیشتری  $Mg$  و مقدار کمتری  $Na$  جایگزین می‌گردند. در صورت نبودن  $Ca$  در محیط امکان جایگزینی بخش کلروری آن بوسیله یون منیزیم وجود دارد، منیزیم حتی به جای یون سدیم نیز قرار می‌گیرد.

آزمایشات پائوش ۱۹۸۶ نشان می‌دهد که در فشار اتمسفر آلومینیم تا ۳۳٪ در شبکه جایگزین می‌گردد و در فشار بخار آب تا ۱ کیلو بار این جایگزینی به ۶۷٪ می‌رسد و در کوئنیت این نسبت ۳۸٪ می‌باشد که مؤید فشار بیش از یک اتمسفر است.

در آزمایشات آنالیز شیمیایی نمونه طبیعی یوستوس I مقدار سدیم تقریباً ۳ بدست آمده است یعنی حتی در نمونه‌های طبیعی تعدادی از خلاءهای اکتائوری لایه کلروری نیز خالی می‌مانند.

از مقایسه ثابتهای شبکه کوئنیت‌های مختلف تغییرات مقدار ثابت  $a_{Cl}$  کوئنیت بدون یون  $Na$  از  $4,068\text{Å}$  تا  $4,078\text{Å}$  و ثابت  $c'$  (ضخامت بین دو لایه هیدروکسیدی و کلروری) از

#### فهرست منابع

- 1- Allmann, R., Lohse, H.-H. & Hellner, E. (1968): Die Kristallstruktur des Koenenits, eine Doppelschichtstruktur mit zwei inkommensurablen Teilgittern. Z.Kristallogr. 126, 7-22.
- 2- Aslani-Samim, S. (1983): Synthese von Koeneniten in System  $NaCl-MgCl_2-CaCl_2-MgO-Al_2O_3-H_2O$ . Diplomarbeit, Marburg.
- 3- Aslani-Samim, S., Lohse, H.-H., Allmann, R., Schürmann, K. (1985): Koenenite syntheses within the system  $MgO-Al_2O_3-NaCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ . N.Jb.Min. Mh. 1985, 497-507.
- 4- Berdesinski, W. (1952): Über die Synthese

- aluminiumreicher Koenenite. N.Jb. Min. Abh. 84,147-188.
- 5- Brindley, G.W. & Kikkawa, S.(1979): A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy perchlorates and hydroxy-carbonates. Amer. Mineral. 64, 836-843.
- 6- Evans, H. T. JR and Allmann,R. (1968): The crystal structure and crystal chemistry of valeriite. Z.Kristallogr. 127, 73-93.
- 7- Harder, H.(1957): Strukturuntersuchung am Koenenit von Bergmannsseggen. Dissertation, Kiel.
- 8- Kühn, R.(1961) : Die chemische Zusammensetzung des Koenenits nebst Bemerkungen über sein Vorkommen und über Faserkoenenit. N. Jb. Min. Abh. 97, 112-141.
- 9- Lohse, H.-H. (1963 a): Der Koenenit und seine Umwandlungsprodukte. Habilitationsschrift, 144 S., Kiel.
- 10-Pausch, I., Lohse, H.-H., Schürmann, K., and Allmann, R.(1986): Syntheses of disordered and Al-rich Hydrotalcite-like compounds. Clay and Clay Minerals, 34, 507-510.
- 11- Preuschoff, M.(1985): Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Salztonen bei der Aufsteigenden Metamorphose. Diplomarbeit, Marburg.
- 12- Rinne, F. (1902): Koenenit. Cbl.Min., Geol., Paläontol., 493-499.